

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-172005

(43)公開日 平成11年(1999)6月29日

(51)Int.Cl.⁶

C 0 8 J 3/12

3/20

C 0 8 L 27/06

識別記号

CEV

F I

C 0 8 J 3/12

3/20

C 0 8 L 27/06

CEVZ

C

審査請求 未請求 請求項の数 5 OL (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平9-344996

(22)出願日

平成9年(1997)12月15日

(71)出願人 000176774

三菱化学エムケーブイ株式会社

東京都港区芝四丁目1番23号

(72)発明者 豊田 師郎

愛知県名古屋市中村区岩塚町大池2番地

三菱化学エムケーブイ株式会社名古屋事業所内

(74)代理人 弁理士 長谷川 曜司

(54)【発明の名称】 粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 気泡、色斑の発生が無く、均一肉厚の成形品を得ることの出来る粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 可塑剤及び着色剤をドライブレンドした塩化ビニル系樹脂の粒子の表面に、平均粒子径1~3μmの塩化ビニル系樹脂微粒子をまぶした粉末であって、該粉末がJ I S Z 8801に規定する呼び寸法180の篩を通過しない粒子割合が25重量%未満で、かつ呼び寸法106の篩を通過する粒子割合が15重量%未満であることを特徴とする粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】可塑剤及び着色剤をドライブレンドした塩化ビニル系樹脂の粒子の表面に、平均粒子径1～3μmの塩化ビニル系樹脂微粒子をまぶした粉末であって、該粉末がJIS Z 8801に規定する呼び寸法180の篩を通過しない粒子割合が25重量%未満で、かつ呼び寸法106の篩を通過する粒子割合が15重量%未満であることを特徴とする粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項2】ドライブレンドに供した塩化ビニル系樹脂の粒子が、懸濁重合法又は塊状重合法によって製造されたポーラスな粒子である請求項1記載の粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項3】ドライブレンドに供した塩化ビニル系樹脂は、JIS Z 8801に規定する呼び寸法180の篩を通過しない粒子割合が10重量%未満で、かつ呼び寸法106の篩を通過する粒子割合が25重量%未満である請求項1又は請求項2記載の粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項4】ドライブレンドに供した塩化ビニル系樹脂の平均重合度が700～1300の範囲にある請求項1、請求項2又は請求項3記載の粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

【請求項5】平均粒子径1～3μmの塩化ビニル系樹脂の平均重合度が900～1700に範囲にある請求項1乃至請求項4何れかの項に記載の粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、成形品表面に色斑、気泡が殆ど発生せず、且つ成形品の厚みを均一にすることの出来る粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物に係る。

【0002】

【従来の技術】粉末成形技術、例えば粉末スラッシュ成形等によって製造された成形品は、形状の立体性、表面の美しさ、柔軟性等に優れるという、他の成形法にはない特徴を持つために、自動車インスツルメントパネル、ドアトリムをはじめとする自動車用内装部品として多用されている。粉末スラッシュ成形は、具体的には金型内に粉末材料を投入し、金型を回転させることにより金型表面に粉末材料を付着させ、余剰の材料を金型から排出し、金型表面に付着した粉末材料を充分に溶融させた後冷却し、得られた成形品を金型から剥離する手順で実施される。

【0003】このようにして製造された成形品の表面は、低倍率の顕微鏡での観察でさえ、微細な気泡が数多く見られる。気泡は、肉眼で見えなければ実質的に問題とはならないようと思えるが、成形条件によっては大きくなり、肉眼で見えるほどになる。微細な気泡が多くな

り又は大きな気泡が出来ると、気泡の部分から亀裂が発生するなど、耐久性の低下も起り、商品価値が損なわれる。また、色斑の発生した成形品も同様に、例えば自動車内装部品としての利用価値が失われる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明者は、粉末成形技術に於ける気泡、色斑の原因究明するべく鋭意検討した結果、気泡発生の原因が、粉末材料に大きい粒子が多量に含まれていることにより、粉末材料が金型に付着するときに、粒子間に隙間が出来て充分に充填されず、隙間に溜まった空気が粉末材料の溶融する時に膨張して気泡となって成形品に留まるためであり、また、色斑の原因が、粉末材料の粒子の大きさによって着色剤の偏りがあることに起因し、粒度分布の広い粉末材料では粒度によって金型への付着程度が異なるためであることを見出した。

【0005】気泡発生を防止するためには、粉末材料中の必要以上の大きさの粒子の含有割合を減ずること、及び色斑発生を防止するためには、粉末材料に粒度分布をシャープにすることが効果的であることをつきとめた。ただ、粉末材料は、粒度が小さくなり過ぎると粉体流動性が悪くなってしまい、均一厚みの成形品が得られ難くなるので、特定の粒度分布が必要であることが判明した。即ち、本発明の目的は、気泡、色斑の発生が無く、均一肉厚の成形品を得ることの出来る粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物を提供するにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】しかして、本発明の要旨とするところは、可塑剤及び着色剤をドライブレンドした塩化ビニル系樹脂の粒子の表面に、平均粒子径1～3μmの塩化ビニル系樹脂微粒子をまぶした粉末であって、該粉末がJIS Z 8801に規定する呼び寸法180の篩を通過しない粒子割合が25重量%未満で、かつ呼び寸法106の篩を通過する粒子割合が15重量%未満であることを特徴とする粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物に存する。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明を詳細に説明する。本発明の粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物に供する樹脂成分である塩化ビニル系樹脂は、一般に市販されている塩化ビニル系樹脂をそのまま使用できる。具体的には懸濁重合法又は塊状重合法によって製造した塩化ビニル単独重合体、塩化ビニルモノマーとエチレン酢酸ビニル等塩化ビニルモノマーを主成分とする共重合体が使用目的に応じて使用される。これらの塩化ビニル系樹脂は、ポーラスであって可塑剤を混合した時、可塑剤を容易に吸収する、いわゆるドライブレンドが可能な樹脂である。また、使用する塩化ビニル系樹脂の平均重合度は、700～1300の範囲にあるものが望ましい。

【0008】粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物に供す

る上述の塩化ビニル系樹脂は、特に、J I S Z 8801に規定された呼び寸法250、即ち、目開き250 μm の篩をほぼ完全に通過し、呼び寸法180、即ち、目開き180 μm の篩を通過しない粒子割合が10重量%未満であり、且つ、呼び寸法106、即ち、目開き106 μm の篩を通過する粒子割合が25重量%以下であり、そして呼び寸法75、即ち、目開き75 μm の篩を通過する粒子がほとんど無いものを用いるのが、組成物の粒子径及び粒度分布を調整するために好ましい。懸濁重合法によって製造された市販の塩化ビニル系樹脂は、その粒度分布が様々であり、上述の粒度分布を持つものはそのまま使用できるが、通常は、篩分することによって上述の粒子割合にされる。また、篩分した塩化ビニル系樹脂を上述の粒子割合の範囲になる様に混合調整しても良い。

【0009】本発明の塩化ビニル系樹脂とドライブレンドするために用いる可塑剤は、塩化ビニル系樹脂に通常使用するものなら特に限定されるものでなく、例えばタル酸エステル系可塑剤、トリメリット酸エステル系可塑剤、リン酸エステル系可塑剤、脂肪族二塩基酸エステル系可塑剤、エポキシ系可塑剤、ポリエステル系可塑剤等を挙げることが出来る。特に、自動車内装用成形品に用いる組成物には、可塑剤の揮発による窓ガラスの曇りを防止するために、重量平均分子量430以上の高分子量の可塑剤を使用するのが好ましい。可塑剤の配合量は、塩化ビニル系樹脂粉末に可塑剤を混合した時、塩化ビニル系樹脂が未だ粉末状で存在する量が限度であり、具体的には、例えば塩化ビニル系樹脂100重量部に対して20~100重量部、好ましくは40~80重量部の範囲にあるのが好適である。

【0010】本発明の粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物の塩化ビニル系樹脂と共にドライブレンドするために用いられる着色剤は、例えば、チタンホワイト、カーボンブラック、酸化鉄レッド、コバルトブルー、チタニウムイエロー、チタンブラック、紺青等の無機系顔料、キナクリドンレッド、ジオキサンジバイオレッド、ペリレンレッド、ペリレンパミリオン、ペリレンスカーレット、ペリノンオレンジ、アゾレッド、イソインドリノンイエロー、シアニングリーン等の有機系顔料が挙げられ、これら顔料を2種類以上を混合してグレー色、ブラウン色等にして用いても良い。勿論、着色剤は、上述のものに限定されるものではない。着色剤の添加量は、塩化ビニル系樹脂100重量部当たり1~15重量部の範囲が適当であろう。

【0011】本発明の粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物には、通常、熱安定剤が添加される。熱安定剤としては、過塩素酸処理ハイドロタルサイト、過塩素酸金属塩等の過塩素酸系安定剤、ゼオライト化合物、Ba-Zn系複合安定剤等の各種のものが挙げられ、粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物の用途により、2種類以上を併用し

ても良い。而して、安定剤の使用量は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して15重量部以下、好ましくは0.1~1重量部の範囲であるのが望ましい。

【0012】また、本発明の粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物には、その使用目的、用途等により、必要に応じて周知の各種添加剤、例えば、充填剤、滑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、発泡剤、帯電防止剤等を、組成物から得られる成形品の物性が低下しない範囲でドライブレンドしても良い。

10 【0013】本発明の粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物は、その粉体流動性を改良し、組成物の粒度分布を特定範囲にするために、乳化重合法又は微細懸濁重合法によって製造された平均粒径1~3 μm の範囲の塩化ビニル系樹脂、いわゆる塩化ビニルペーストレジンをドライブレンドされた塩化ビニル系樹脂の粒子表面に付着させることが必要である。塩化ビニルペーストレジンは、平均重合度900~1700の範囲にあるものを使用する。塩化ビニルペーストレジンの配合量は、塩化ビニル系樹脂100重量部に対して、通常、5~30重量部、好ましくは5~20重量部の範囲が望ましい。

20 【0014】本発明の粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物は、懸濁重合法又は塊状重合法によって製造されたポーラスな上述の塩化ビニル系樹脂及び着色剤、並びに必要に応じて他の添加剤を均一に混合し、次いで可塑剤を添加して、組成物の温度が約120℃程度になるまで加熱してドライブレンドを行う。その後、ドライブレンド物を約50℃程度まで冷却した後、平均粒径1~3 μm の塩化ビニル系樹脂を所定量添加し、該塩化ビニル系樹脂をドライブレンドした粒子表面に均一にまぶすことによって調製される。

30 【0015】このようにして調製された粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物は、J I S Z 8801に規定する呼び寸法180の篩を通過しない粒子割合が25重量%未満で、かつ呼び寸法106の篩を通過する粒子割合が15重量%未満であるように調整されているが、必要により再度篩分し、上述の範囲になるように調整しても良い。

40 【0016】また、本発明の粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物は、市販の塩化ビニル系樹脂を、上述と同様の方法でドライブレンドした後、平均粒径1~3 μm の塩化ビニル系樹脂を均一にまぶし、次いで所定粒度分布になるように篩分して製造しても良い。しかし、該方法は、不要な粒子が多量発生し、且つ、篩分にも困難な作業が伴い、経済的ではないので、前者の方法を採用するのが望ましい。

50 【0017】なお、本発明の粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物の調製時、平均粒子径1~3 μm の塩化ビニル系樹脂をドライブレンド実施の時に同時に添加すると、組成物の粉体流動性が損なわれ、改良の効果が充分に發揮されない。これらの配合成分を均一にドライブレン

ド、混合するには、例えば、スーパーミキサーやヘンシエルミキサー等の高速ミキサー、リボンブレンダー等の各種混合機に投入して充分攪拌すればよい。

【0018】本発明の粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物は、エンゲル法、ハイスター法、ハヤシプロセス、回転成形法等の粉末成形技術によって所望の形状、例えば、クラッシュパッド、ドアトリム、ヘッドレスト、コンソールポックス表皮等のウレタン樹脂と複合される成形品、すなわち自動車内装部品の成形材料としての利用価値が高い。

*10

粒径分布（呼び寸法、残留重量%）

	平均重合度	平均粒子径	250	180	150	106	75	75 (スルー)
実施例 1	800	135 μm	0	4	20	63	12	0
実施例 2	800	130 μm	0	1	17	66	14	2
実施例 3	800	140 μm	0	7	29	56	8	0
実施例 4	1000	120 μm	0	0	2	82	16	0
比較例 1	800	165 μm	0	31	39	36	4	0
比較例 2	900	160 μm	0	24	37	34	5	0
比較例 3	1000	157 μm	0	24	28	40	8	0
比較例 4	1000	170 μm	0	36	37	24	3	0
比較例 5	1000	145 μm	0	15	28	47	10	0
比較例 6	800	112 μm	0	0	3	58	33	6

【0021】<粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物の調製>スーパーミキサーに、上述の塩化ビニル樹脂100重量部、n-オクチルトリメリテート又はC₁₈の混合アルキルフタレートを表-1に示した量の内の20重量部、エポキシ化大豆油5重量部、過塩素酸系安定剤6重量部、ダークブラウン色無機顔料又はライトブラウン色無機顔料をそれぞれ3重量部及びベンゾフェノン系紫外線吸収剤1重量部を投入して攪拌し、組成物温度が105℃になったときに、予め残しておいた可塑剤を追加投入して攪拌した。組成物温度が120℃になったとき、クーリングミキサーに排出投入し、組成物温度が50℃になった時点で、平均重合度1300で平均粒子径1 μmの塩化ビニルペーストレジンを10重量部投入し、3分間攪拌してドライブレンドした粒子表面に該樹脂をまぶした。このようにして調製した粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物の平均粒子径及び粒度分布を表-1に示した。

【0022】<成形品の製造>770 mm × 450 mm 40 の方形、深さ約200 mmの回転成形用金型を、220℃に加熱されたオイルでもって金型温度210℃に加熱し、次いで上述の組成物を金型内に投入して蓋をした。金型を回転させて、金型表面に組成物が約1 mm厚になら

*【0019】

【実施例】次に本発明の粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物を実施例にて詳述するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1～4、比較例1～6

各実施例に用いた懸濁重合法により製造された塩化ビニル系樹脂は、次の通りである。

【0020】

【表1】

*10

粒径分布（呼び寸法、残留重量%）

	平均重合度	平均粒子径	250	180	150	106	75	75 (スルー)
実施例 1	800	135 μm	0	4	20	63	12	0
実施例 2	800	130 μm	0	1	17	66	14	2
実施例 3	800	140 μm	0	7	29	56	8	0
実施例 4	1000	120 μm	0	0	2	82	16	0
比較例 1	800	165 μm	0	31	39	36	4	0
比較例 2	900	160 μm	0	24	37	34	5	0
比較例 3	1000	157 μm	0	24	28	40	8	0
比較例 4	1000	170 μm	0	36	37	24	3	0
比較例 5	1000	145 μm	0	15	28	47	10	0
比較例 6	800	112 μm	0	0	3	58	33	6

※るよう付着させ、付着しなかった組成物を排出した。

2分間、組成物を溶融した後金型外面を水冷し、成形品を金型から剥離した。

【0023】成形品の気泡の状態、色斑及び厚みの均一性を観察し、表-1に併記した。なお、顔料を除いた同一配合組成で、ダークブラウン色無機顔料及びライトブラウン色無機顔料をそれぞれ添加したものは、気泡の状態、厚みの均一性の評価結果が同じであったので、各実施例、比較例において色斑の評価を同時に記載した。<評価方法>

気泡の状態；成形品の表面を顕微鏡にて観察

◎：気泡小さく、少ない ○：気泡やや大きい

×：気泡大きい

色斑；成形品表面を目視観察

◎：なし ○：少しある ×：はつきり目立つ

厚み均一性；成形品裏面の盛り上がり、組成物の固まりの有無を目視観察

○：なし ×：部分的に盛り上がりあり、組成物の固まり有

【0024】

【表2】

表-1

	実施例				比較例					
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
可塑剤： トリメリテート フタレート				72	58	72	72	72	72	58
58	58	58								
組成物： 平均粒子径 (μm)	150	148	155	141	198	192	188	194	175	128
粒度分布 (%) >180 μm	12	11	23	2	83	64	58	70	43	1
180~106 μm	80	82	71	92	15	33	37	28	53	81
<106 μm	8	7	6	6	2	3	5	2	4	18
成形品： 気泡	◎	◎	◎	◎	×	×	×	×	○	○
色斑 (ダーク)	◎	◎	○	◎	×	×	×	×	○	○
色斑 (ライト)	○	○	○	○	◎	○	○	○	×	×
厚みの均一性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×

【0025】実施例から明らかなように、本発明のごとく特定の粒度分布を持つ粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物を用いることにより、表面の気泡、色斑が生じず、且つ均一な厚みを持つ成形品を得ることが出来る。

【0026】

【発明の効果】本発明によれば、粒子割合を特定の粒度*

* 分布になるように調整した塩化ビニル系樹脂組成物を粉末成形に用いることにより、表面の気泡及び色斑が無く、又、均一な表面で平滑性に優れた外観美麗な且つ耐久性のある成形品となるので、自動車内外装部品として、又建築用内外装部品としての利用価値が高い。

【手続補正書】

【提出日】平成10年1月13日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】粉末成形用塩化ビニル系樹脂組成物に供する上述の塩化ビニル系樹脂は、特に、JIS Z 8801に規定された呼び寸法250、即ち、目開き250 μm の篩をほぼ完全に通過し、呼び寸法180、即ち、40目開き180 μm の篩を通過しない粒子割合が10重量%

※ %未満で、且つ、呼び寸法106、即ち、目開き106 μm の篩を通過する粒子割合が25重量%未満であり、そして呼び寸法75、即ち、目開き75 μm の篩を通過する粒子がほとんど無いものを用いるのが、組成物の粒子径及び粒度分布を調整するために好ましい。懸濁重合法によって製造された市販の塩化ビニル系樹脂は、その粒度分布が様々であり、上述の粒度分布を持つものはそのまま使用できるが、通常は、篩分することによって上述の粒子割合にされる。また、篩分した塩化ビニル系樹脂を上述の粒子割合の範囲になる様に混合調整しても良い。